

107587786

JAP20 Rec'd PCT/PTO 28 JUL 2006

答弁書

特許庁長官 殿

1. 國際出願の表示 PCT/JP2005/001117

2. 出願人

名 称 日東電工株式会社

NITTO DENKO CORPORATION

あて名 〒567-8680 日本国大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号  
1-1-2, Shimohozumi, Ibaraki-shi,  
Osaka 567-8680 Japan

国籍 日本国 Japan

住所 日本国 Japan

名 称 国立大学法人京都工芸纖維大学

NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KYOTO INSTITUTE  
OF TECHNOLOGY

あて名 〒606-8585 日本国京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地  
1, Hashigami-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi,  
Kyoto 606-8585 Japan

国籍 日本国 Japan

住所 日本国 Japan

3. 代理人

氏名 (9226) 弁理士 鈴木 崇生



SUZUKI Takao

10/587786  
JAP20 Rec'd PCT/PTO 28 JUL 2006

あて名 〒532-0011 日本国大阪府大阪市淀川区西中島7丁目1-20

第一スエヒロビル

Daiichi Suehiro Bldg., 1-20, Nishinakajima 7-chome,

Yodogawa-ku, Osaka-shi, Osaka 532-0011 Japan

4. 通知の日付 26. 4. 2005

5. 答弁の内容

(1) 見解書の内容

2005年4月26日付けの国際調査機関の見解書では、請求の範囲第1項、および第3～4項に係る発明は、文献1に記載されているため、新規性なしと判断されています。

また、第2項に係る発明は、凝固前の温度が当業者に適宜設定し得る事項であるため、進歩性なしと判断されています。

(2) 本願発明

そこで、本願出願人は、非溶媒誘起相分離法に関する文献1の発明との相違を明確にするために、本答弁書提出と同日付けの補正書にて、請求の範囲第1項および第3項の補正を行いました。この補正の根拠は、他の請求項などの記載に基づくものです。

補正後の本願発明は、次の通りです（下線は補正部分）。

[1] (補正後) ポリフッ化ビニリデン系樹脂を貧溶媒に加熱溶解させた170℃以上の製膜原液を、冷却により相分離させてポリフッ化ビニリデン系樹脂の多孔質膜を得る多孔質膜の製造方法において、

前記製膜原液には、ポリフッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対して、親水性化合物で有機化された有機化クレイ1～25重量部が分散していることを特徴とする多孔質膜の製造方法。

[2] 前記製膜原液の冷却前の温度が、170℃以上でポリフッ化ビニリデン系樹脂の熱分解温度未満である請求項1記載の多孔質膜の製造方法。

[3] (補正後) ポリフッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対して親水性化合物で有

機化された有機化クレイ 1～25重量部が分散してなる多孔質膜であって、不定形な樹脂相が三次元的に網目状に連続しつつその間に不定形な空隙を有する微細構造が、170℃以上の製膜原液を冷却により相分離させる熱誘起相分離法によって、形成されている多孔質膜。

[4] 前記有機化クレイが無機層状珪酸塩をアルキレンオキシド化合物で有機化したものである請求項3に記載の多孔質膜。

従来、PVDF多孔質膜の製造方法としては、ジメチルアセトアミド等の極性溶剤にPVDFと各種添加剤等を混合溶解して原料溶液を調製し、水などの凝固作用のある液中に押し出しする、いわゆる湿式製膜法（非溶媒誘起相分離法、文献1の製法）が一般的に行われています。しかし、湿式製膜法では多孔質膜の機械的強度の点で問題がありました（段落0004参照）。

そこで、相分離現象を熱によって引き起こす熱誘起相分離法（TIPS法）が試みられていますが、非溶媒成分の増加によって相分離現象を生じさせる非溶媒誘起相分離法とは、相分離の原理が全く異なるものです。

しかし、TIPS法において、ポリフッ化ビニリデンは、結晶性が高く、相分離過程において相分離と共に結晶化が起き、粗大な球状結晶が部分的に繋がった構造となり、逆に湿式製膜に比較し強度が低くなってしまうという現象が発生していました。そこで、球状結晶の粗大化を抑制するために、ポリフッ化ビニリデンと希釈剤との混練り温度を均一な混合温度より僅かに低く設定された特定の温度範囲から冷却する事で、球状結晶の粗大化を抑制し、機械強度の優れた網目構造の多孔質膜を得る方法が提案されています（段落0005参照）。

しかしながら、この方法では球状結晶の発生を抑制し、網目構造を形成するためにあえて低温で溶融・混練りしているため、溶融粘度が高くなり、押し出し機によっては粘度を下げるためにポリマー濃度を下げる必要が生じたり、多孔質膜構造の形態が溶融温度に対し敏感に影響されるため、温度管理精度が高度に要求されるという問題が有りました（段落0006参照）。

本発明の目的は、冷却前の温度制御を厳密に行わなくても、十分な機械的強度や透過性

能が得られる微細構造を有し、しかも親水性が改善されたポリフッ化ビニリデン系樹脂の多孔質膜を得ることができる製造方法、並びにその方法で得られる多孔質膜を提供することにあります（段落 0008 参照）。

本発明は、熱誘起相分離法で製膜する際の製膜原液に有機化クレイを分散させることで、冷却前の温度制御を厳密に行わなくても、十分な機械的強度や透過性能が得られる微細構造を有し、しかも親水性が改善されたポリフッ化ビニリデン系樹脂の多孔質膜を得ることができることを新たに見出し、この知見に基づいて完成されたものです（段落 0009 参照）。

### （3）引用文献の記載

引用文献 1 には、以下で述べるように、非溶媒誘起相分離法およびこれと乾式相分離との組合せが記載されているものの、本願発明である熱誘起相分離法については、全く記載されていません。

まず、請求項 3 には「ドープを貧溶媒に接触させ湿式凝固させる」と記載されており、実施例 1～5 では、60℃のドープ（製膜原液）を25℃～80℃の貧溶媒に浸漬して、凝固させています。しかし、このドープを60℃から25℃に冷却しても、ドープに使用する溶媒が良溶媒（NMP）であるため、ドープは均一な液体のままで、凝固による膜形成は生じません。この湿式凝固法では、ドープと水（厳密には非溶媒）とが接触して、ドープ中の非溶媒の濃度が上昇することによって、ポリフッ化ビニリデンの溶解度が低下することで析出が生じるため、膜形成が起こります。

これに対して、本願発明のような熱誘起相分離法では、貧溶媒（溶解性の低い溶媒）を使用してポリマーを加熱溶解させてドープを調整し、これを170℃以上の温度から冷却することによって、ポリマーを析出させています。このため、本願発明の実施例では、水を冷却液として使用していますが、水以外の液体なども使用できます（段落 0038 参照）。このように、文献 1 の湿式凝固法は、相分離の原理が本願発明と全くことなるものです。

また、請求項 6 には「ドープを貧溶媒と接触させる前に、50～120℃で乾式凝固させる」と記載されており、実施例 6～7 では、60℃のドープを110℃で乾式凝固させ

ています。しかし、この工程は、高温にすることで、ドープの良溶媒（NMP）が乾燥して、ポリマー濃度が高くなるため、相分離が生じるものであり、冷却による熱誘起相分離法を採用する本願発明とは、全く異なるものです。

また、文献1には、得られた多孔質膜の写真が示されていませんが、本願明細書の比較例4の湿式凝固法に相当し、図4に示す膜構造が予想されます。

一般的に、ポリフッ化ビニリデン系樹脂に有機化クレイをナノ分散させるべく、湿式製膜法（非溶媒誘起相分離法）で多孔質膜を製膜すると、球形に近い空隙が三次元的に連続するスポンジ構造、又は指状のマクロボイドを有するフィンガーボイド構造などの微細構造が形成され、さらに膜表面付近と膜内部とで孔径が著しく異なったりします。このため、引張強度などの機械的強度が不十分になり易くなります（本願明細書、段落0014参照）。

このように、文献1で得られた多孔質膜は、本願発明と膜の構造が異なるものです。

#### （4）本願発明の特許性

##### 1) 請求項1について

補正後の本願請求項1の発明と文献1の発明とを対比すると、前者は『ポリフッ化ビニリデン系樹脂を貧溶媒に加熱溶解させた170℃以上の製膜原液』であるのに対して、後者は「ポリフッ化ビニリデン系樹脂を良溶媒に加熱溶解させた60℃の製膜原液」であり、製膜原液の溶媒の種類と温度が大きく相違します（相違点a）。

また、前者は『製膜原液を冷却により相分離させ』るのに対して、後者は「製膜原液を貧溶媒と接触させて相分離させ」るものであり、相分離の原理が全く相違します（相違点b）。

従って、上記相違点a～bにより、本願請求項1の発明は、新規性を有します。

進歩性については、文献1の発明では、乾式凝固を行うために、比較的高温（50～120℃）にドープを加熱しているのに対して、本願請求項1の発明では、ドープ中でポリマーを溶解させるために高温で加熱しています（相違点a）。このような相違は、相分離の原理の違いによるものですが、文献1からは、ドープの温度を高めて溶解させるという発想や、冷却の温度差を大きくするためにドープの温度を高めるという発想は、全く動機

付けることができません。

また、文献1の良溶媒を貧溶媒に変えること（相違点a）も、全く動機付けできませんし、文献1に記載された、貧溶媒と接触させて相分離させる方法を、冷却により相分離させる方法に変えること（相違点b）も、全く動機付けできません。

ちなみに、本願明細書で引用する特許文献1では、本願発明より低温のドープを用いているため、仮にこれと引用文献1とを組み合わせても、本願発明に想到することはできませんし、相分離の原理が全くことなるため、両者を組み合わせることは、当業者が容易に行い得ることではありません。

従って、上記相違点a～bにより、本願請求項1の発明は、進歩性を有します。

## 2) 請求項2について

請求項2は、請求項1に更に構成要件を追加するものであり、上記と同様の理由から、進歩性を有しています。

## 3) 請求項3について

補正後の本願請求項3の発明と文献1の発明とを対比すると、前者は『不定形な樹脂相が三次元的に網目状に連続しつつその間に不定形な空隙を有する微細構造』であるのに対して、後者は「球形に近い空隙が三次元的に連続するスポンジ構造、又は指状のマクロボイドを有するフィンガーボイド構造などの微細構造」であり、多孔質膜の微細構造が相違します（相違点c）。

また、前者は『170℃以上の製膜原液を冷却により相分離させる熱誘起相分離法によって形成されている』のに対して、後者は「低温の製膜原液を貧溶媒と接触させて相分離させる非溶媒誘起相分離法によって形成されている」であり、製膜方法が大きく相違します（相違点d）。

従って、上記相違点c～dにより、本願請求項3の発明は、新規性を有します。

進歩性については、文献1の発明のような非溶媒誘起相分離法では、相分離の原理が相違するため、製膜条件を変えても、不定形な樹脂相が三次元的に網目状に連続しつつその間に不定形な空隙を有する微細構造を得ることができません。つまり、非溶媒誘起相分離法では、マクロボイドが発生したり、組成変化を利用するため熱誘起相分離法に比べて組

成的（成分濃度）な制限が多く、また膜の空孔率を高めると樹脂の粒子化が生じやすいため、本願発明のような微細構造を得ることができないのです。

そして、本願請求項3の発明では、樹脂相が網目状に連続した形状によって、繊維状の樹脂部分が多くなり、樹脂を構成する分子の配向・結晶化が生じ易くなるため、非溶媒誘起相分離法で得られる多孔質膜より、強度が大きくなります。この点は、本願明細書の実施例3で得られた多孔質膜が、非溶媒誘起相分離法で得られた比較例4の多孔質膜の2.5倍の強度を有することで、裏付けられています。

従って、上記相違点c～dにより、本願請求項3の発明は、進歩性を有します。

#### 4) 請求項4について

請求項4は、請求項3に更に構成要件を追加するものであり、上記と同様の理由から、進歩性を有しています。

#### （5）まとめ

以上の通り、補正後の請求の範囲第1項～第4項に係る発明は、新規性及び進歩性ありと判断されるべきであり、全請求項が新規性及び進歩性有りとする肯定的な国際予備審査報告を作成していただきますようお願い申し上げます。

以上